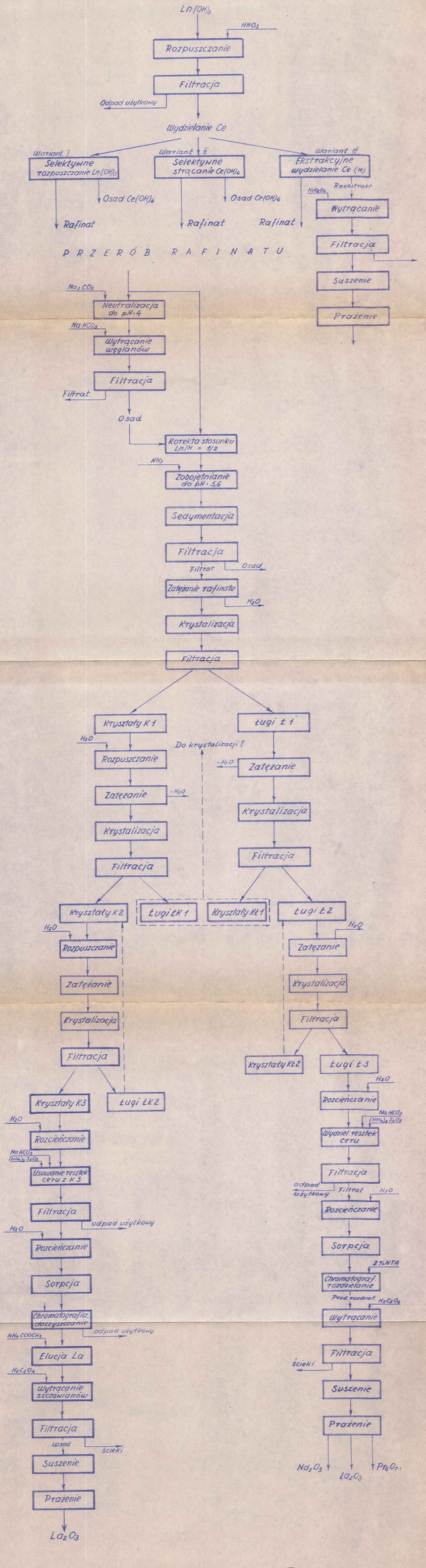
Załącznik nr 8.

Otrzymywanie czystych związków poszczególnych lantanowców na drodze rozdziału wodorotlenków.

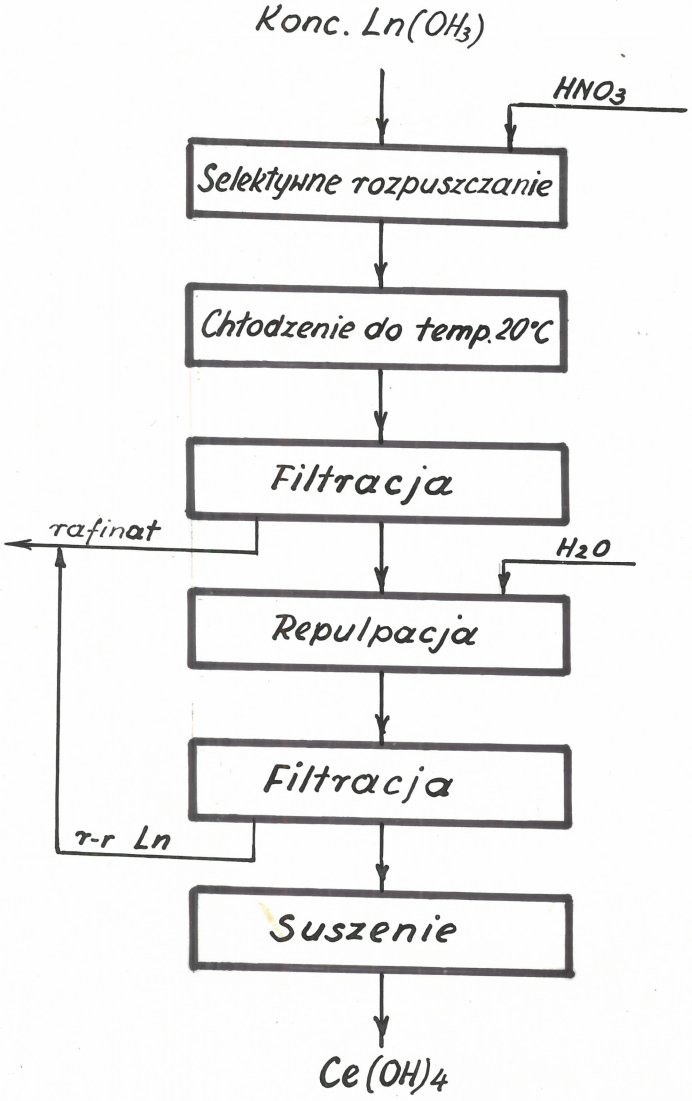
Koncentrat wodorotlenkowy otrzymywany z rudy „W" stanowi typowy koncentrat do otrzymywania związków lekkich lantanowców. Łączna zawartość pierwiastków podgrupy itrowej nie przekracza kilku procent sumy Ln_2O_3. Dlatego też, wstępnie ustalono następujący schemat przerobu, przedstawiony na rys. 1.
Chodziło o szybkie wydzielenie ceru, który stanowi prawie połowę sumy lantanowców, a następnie łatwe uzyskanie bogatych koncentratów poszczególnych lekkich lantanowców prostą metodą krystalizacji frakcjonowanej już po pierwszych stopniach krystalizacji. Koncentraty takie stanowią surowiec do doczyszczania chromatograficznego przy użyciu jednego z najbardziej znanych i najekonomiczniejszych kompleksonów do rozdziału lekkich lantanowców - - kwasu nitrylotrójoctowego. Pierwsze frakcje lantanowcowe z chromatografii, a więc koncentraty chromatografii zawierające ciężkie lantanowce i wybrane frakcje krystalizacji frakcjonowanej założono poddawać rozdziałowi przy użyciu kwasu wersenowego /EDTA/, a więc kompleksonu typowego dla rozdziału ciężkich lantanowców.

W pierwszej fazie badań przebadano w skali wielkolaboratoryjnej metodę wydzielania ceru na drodze selektywnego rozpuszczania koncentratu wodorotlenkowego lantanowców w kwasie azotowym oraz selektywnego strącania Ce^{+IV} w postaci wodorotlenku cerowego przy użyciu gazowego amoniaku rozcieńczonego powietrzem /rys. 2/.

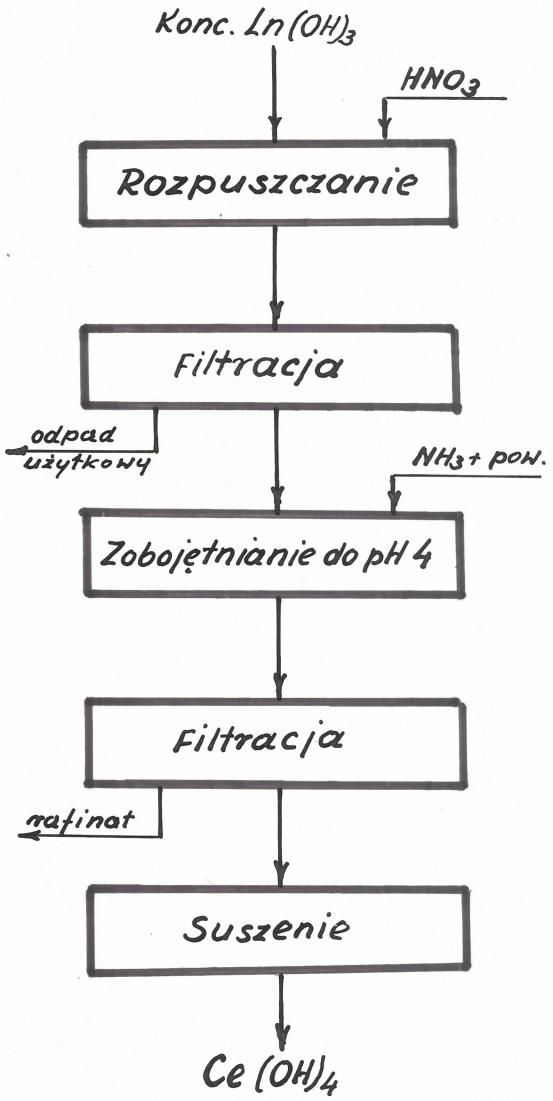


Rys. 1. SCHEMAT PRZEROBU KONCENTRATU WODOROTLENKOWEGO

SCHEMAT SELEKTYWNEGO ROZPUSZCZANIA KONC. $Ln(OH)_3$



SCHEMAT SEKTYWNEGO STRĄCANIA KONC. $Ln(OH)_3$



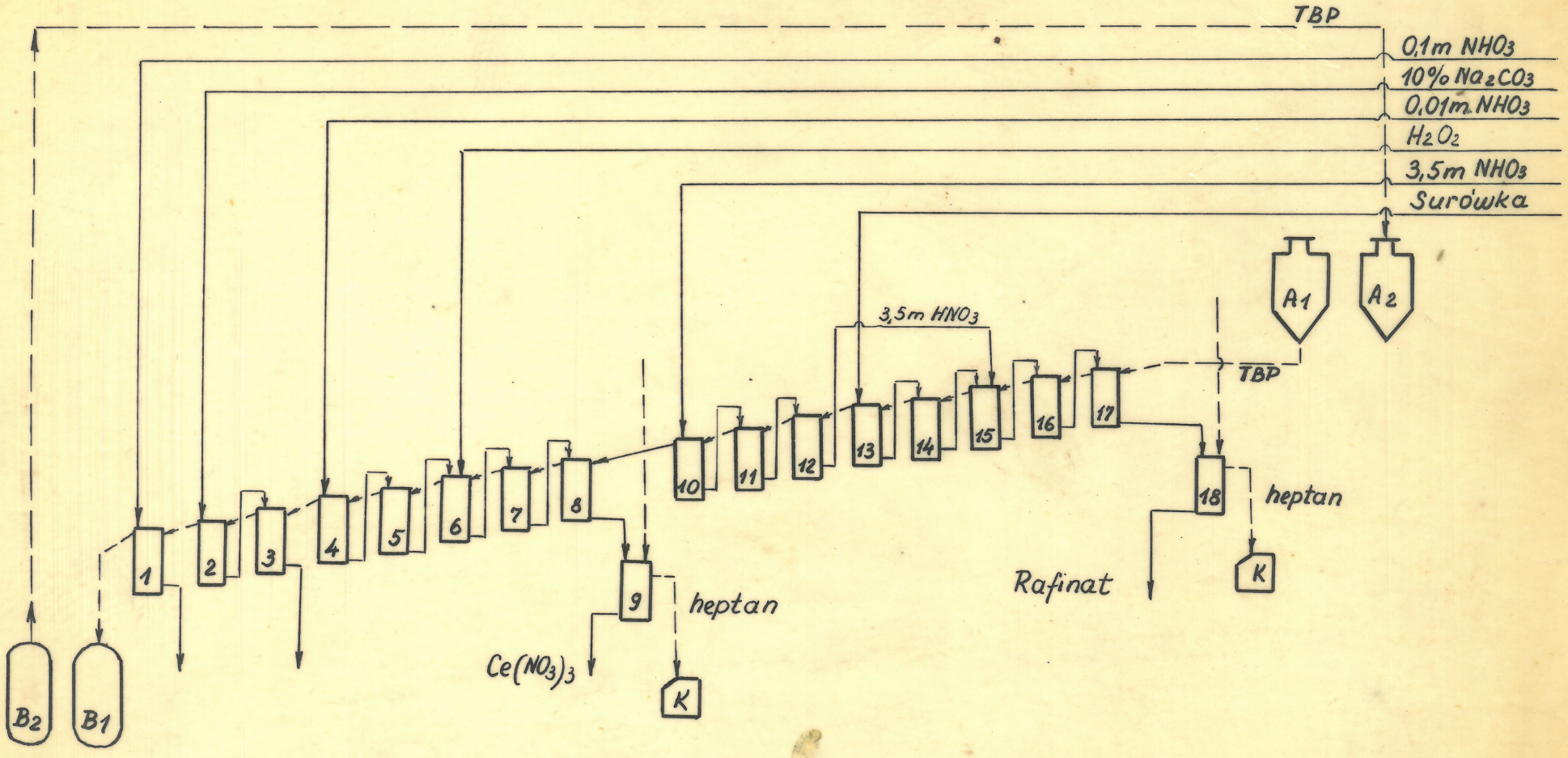
Rys. 2

W obu metodach jako produkt końcowy otrzymano wodorotlenek cerowy oraz roztwór zawierający skoncentrowane pozostałe lantanowce.

Podstawowe wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 1.

Jak widać z przedstawionych wyników czystość otrzymanego wwodorotlenku ceru zaledwie przekraczała w danych warunkach 90%, dlatego też zdecydowano następne próby wydzielania ceru prowadzić metodą ekstrakcji.

Wydzielanie ceru prowadzono w instalacji ekstrakcyjnej przedstawionej na rys. 3.



Nr	Sekcja	Ekstraktory
1.1	Przemywanie rafinatu	18
1.2	Ekstrakcji	13–17
1.3	Przemywanie ekstraktu	10–12
1.4	Reekstrakcji	4–8
1.5	Przemywanie reekstraktu	9
	Regeneracji TBP	1–3

Faza wodna

Faza organiczna

SCHEMAT APARATURY DO EKSTRAKCYJNEGO WYDZIELANIA CERU

Rys. 3

Tabela nr 1

A. Zestawienie wyników selektywnego rozpuszczania koncentratu $In(OH)_3$ w HNO_3.

Lp.	Temp. trw. °C	HNO_3 stęż. %	pH	Osad po trawieniu i myciu		
				zaw. In_2O_3 %	Σ Ce %	Ce/Σ In %
1	90	2	4	75,90	49,74	77,2
2	90	4	4	72,60	53,96	87,6
3	90	6	4	70,95	51,12	84,9
4	90	8	4	77,55	59,07	89,8
5	90	8	3,5	77,75	58,09	86,1
6	90	8	3,0	75,9	59,73	92,7
7	90	8	2,4	75,9	60,71	94,3
8	90	8	2,0	75,9	62,35	96,8
9	70	8	3,0	77,55	60,39	91,8
10	50	8	3,0	77,55	59,07	89,8
11	30	8	3,0	79,2	59,73	88,9

B. Zestawienie wyników selektywnego wytrącania $Ce(OH)_4$ przy użyciu gazowego amoniaku.

Lp.	Stos. NH_3/pow. V/V	Osad		
		In_2O_3 %	Σ Ce %	Ce/Σ In %
1	1/2	63,24	42,36	78,37
2	1/5	62,37	44,31	83,11
3	1/10	59,03	43,85	86,92
4	1/15	67,30	48,85	84,93
5	1/20	64,50	44,43	80,5
	Stęż. r-r bad. Mln 0 /1			
6	1,2	45,04	33,35	86,64
7	1,0	46,31	32,88	83,07
8	0,8	67,3	48,85	84,93
9	0,6	56,21	43,31	90,15
10	0,4	60,33	47,13	91,41

Instalacja składała się z 18 ekstraktorów szklanych typu mieszalnik - odstojnik pracujących w sposób ciągły w układzie przeciwprądowym. Ekstraktory ustawione były kaskadowo. Faza organiczna spływała grawitacyjnie, natomiast faza wodna podawana była z ekstraktora niżej położonego do położonego wyżej przy pomocy pompy mamutowej.

Aparatura ekstrakcyjne składała się z następujących sekcji

- sekcji przemywania rafinatu izooktanem
- sekcji przemywania ekstraktu 3,5 M HNO_3
- sekcji reekstrakcji ceru
- sekcji przemywania reekstraktu izooktanem
- sekcji regeneracji obiegowego roztworu TBP przy użyciu 10% roztworu Na_2CO_3 /2 ekstraktory/ i 0,1 M HNO_3 .

Ekstrakcję ceru prowadzono z azotanowych roztworów lantanowców. Ekstrahentem był 40% roztwór trójn - butylowego fosforanu w izooktanie.

Reekstrakcję ceru z fazy organicznej prowadzono przy użyciu 1 M roztworu H_2O_2 w 0,01 M roztworze HNO_3.

Wykonano dwa cykle ekstrakcyjnego wydzielania ceru.

Łącznie przerobiono 1232,3 kg $Ln(OH)_3$ zawierających 903,7 kg Ln_2O_3.

Z otrzymanego na drodze ekstrakcji roztworu azotanu cerawego wytrącono szczawwian cerawy, który następnie suszono i prażono w temp. 950 ^oC. Łącznie uzyskano 351,2 kg CeO_2. Cała ilość otrzymanego CeO_2 posiadała czystość 99,9%. Wyniki analiz czystości CeO_2 podanow w tabeli 2.

Tabela nr 2

WWyniki analiz CeO_2

Lp.	Symbol próby	Zawartość pierwiastka %			
		Mg	Si	Al	Ca
1	CeO_2-1/1	10^{-4}	-	10^{-3}	10^{-3}
2	CeO_2 - 2/1	10^{-4}	-	-	10^{-3}
3	CeO_2 - K/1	10^{-4}	-	10^{-4}	10^{-3}
4	CeO_2 - 1/2	10^{-4}	-	-	10^{-3}
5	CeO_2 - 2/2	10^{-4}-10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}
6	CeO_2 - 3/2	10^{-4}	-	-	10^{-3}
7	CeO_2 - 4/2	10^{-4}	-	-	10^{-3}

Uwaga: W żadnej z prób nie stwierdzono obecności następujących pierwiastków: Th, La; Nd, Pr, Fe, Pb, Mn, Ga, Sn, Y, Cu, Yb, Ni, Co, Tb, Gd, Ho.

Otrzymane w wyniku ekstrakcji drugie obok azotanu cerawego produkty — roztwory tzw. bezcerowych lantanowców poddawano dalszej przeróbce na drodze krystalizacji frakcjonowanej. Badania otrzymywania wysokoprocentowwych koncentratów lekkich lantanowców w/w drogą prowwadzono zarówno w skali laboratoryjnej jak i półtechnicznej.

W obu przypadkach otrzymano wwyniki zgodne z założeniami uzyskując w trzech stopniach krystalizacji koncentraty lantanu powyżej 95% oraz neodymowo-prazeodymowe zawierające > 55% Nd_2O_3 i > 14% Pr_6O_{11}. Zawartości tlenków wyszczególnionych lantanowców podano w stosunku do sumy tlenków lantanowców.

Otrzymane koncentraty stanowiły po usunięciu resztek ceru cenny surowiec do otrzymywania na drodze chromatograficznej czystych tlenków La_2O_3, Nd_2O_3, Pr_6O_{11} i koncentratu ciężkich lantanowców.

Doczyszczanie wspomnianych pierwiastków prowadzono zarówno w skali laboratoryjnej jak i półtechnicznej w instalacjach chromatograficznych. Jedną z instalacji przedstawiono na rys. 4.

Przedstawiona instalacja składała się z trzech kolumn metalowych o średnicy 500 mm i wysokości 2 m, wyłożonych ebonitem oraz jednej kolumny szklanej o średnicy 400 mm i wysokości 2m. Kolumny wypełnione były złożem kationitu do 3/4 wysokości. Kolumna I-sza wypełniona była Wofatytem KPS, zaś pozostałe kolumny Zerolitem 225 x 8 o uziarnieniu 50 - 100 mesh.

Kolumny stalowe wyposażone były w dwa wzierniki umożliwiające obserwację unoszenia się złoża jonitu w czasie jego układania /górny wziernik okrągły/ oraz obserwację ułożonego złoża i poprawnego ułożenia rury z grzybkiem doprowadzającym roztwory /wziernik szczelinowy umieszczony w połowie wysokości kolumny/.

Kolumny zamknięte były od góry płaskimi pokrywami zaopatrzonymi w centralnie umieszczone dławice dla umocowania rurek z grzybkiem oraz króćce dla odpowietrzania kolumny i odprowadzania wody w czasie przeciwprądowego mycia.

Wszystkie roztwory podawano na kolumny ze zbiorników naporowych umieszczonych na wysokości 4,5 m w stosunku do kolumny.

Proces prowadzono w następujący sposób:

Pierwszą kolumnę nasycono roztworem azotanów lantanowców zawierającym 5 - 10 g/l In_2O_3 a pozostałe roztworem spowalniacza /siarczan cynkowy o stężeniu 0,25 M/l/. Roztwory podawano z szybkością 1 cm/min. Nadmiar lantanowców i cynku wypierano z kolumn wodą demineralizowaną. Następnie dokonywano ułożenia jonitu w kolumnach /„back-wash"/. Po przygotowaniu nasyconych jonami kolumn do pracy łączono dwie pierwsze kolumny szeregowo i prowadzono elucję lantanowców przy pomocy 2% roztworu NTA o pH = 8,0. Eluent podawano z szybkością 0,5 cm/min. Wyciekiem z drugiej kolumny był eluat cynkowy. W chwili ukazania się w wycieku

lantanowców podłączono następną kolumnę. Po przebiciu ostatniej kolumny lantanowcami odbierano frakcjami eluaty lantanowcowe. Podstawą do odbioru frakcji poszczególnych lantanowców była ocena wizualna kolorowwych pasm neodymu i prazeodymu oraz kontrola wycieku przy pomocy spektroskopu ręcznego /firma Carl Zeiss Jena/. Z uzyskanych eluatów cynkowych i lantanowcowych wytrącano przy pomocy kwasu siarkowego kwas nitrylotrójoctowy, doprowadzając roztwór do pH 1,2 - 1,4. Po odsączeniu NTA z eluatów lantanowcowych wytrącano szczawiany lantanowców nasyconym na gorąco roztworem kwasu szczawiowego. Otrzymane szczawiany sączono na nuczy filtracyjnej, suszono na tacach w suszarce w temp. 90°C i prażono w piecu komorowym w temp. 850°C.

Jako produkty z w/w procesów otrzymano czyste tlenki La_2O_3, Nd_2O_3, Pr_6O_{11} o czystościach 99,9%. oraz koncentraty ciężkich lantanowców. Analizy czystości otrzymanych produktów podano w tabeli 3.

Otrzymane z opisanych chromatografii frakcji ciężkich lantanowców poddawano dalszemu doczyszczaniu w instalacjach chromatograficznych wielkolaboratoryjnycj i technicznych celem otrzymania czystych tlenków ciężkich lantanowców.

Proces prowadzono przy użyciu EDTA jako kompleksonu i miedzi /Cu^{2}/ jako spowalniacza.

Uzyskano czyste tlenki samaru 99,9% oraz wysokoprocentowe koncentraty europu.

Dalszego rozdziału uzyskanych koncentratów nie prowadzono ze względu na małe ilości.

Analizy uzyskanych produktóww przedstawiono w tabeli 4.

Tabela nr 3

Wyniki analiz produktówww chromatograficmych

Lp.	Symbol próby	Zawartość pierwiastka w %									
		Mg	La	Si	Fe	Al	Ca	Nd	Sm	Y	Pr
1	1 $La_2O_3/2$	10^{-3}–10^{-2}	gł	$1 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}				–
2	2 $La_2O_3/2$	10^{-3}	gł		10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}	–	–	–	–
3	1 $Nd_2O_3/1$	10^{-2}	śl	10^{-3}	10^{-3}	–	–	gł	–	–	–
4	2 $Nd_2O_3/1$	10^{-2}	śl	10^{-3}	10^{-3}	–	–	gł	–	–	–
5	3 $Nd_2O_3/1$	10^{-2}	śl	10^{-3}	10^{-3}	–	–	gł	–	–	–
6	1 $Nd_2O_3/2$	10^{-4}	–	10^{-4}			10^{-2}	gł			śl
6	Pr_6O_{11}										

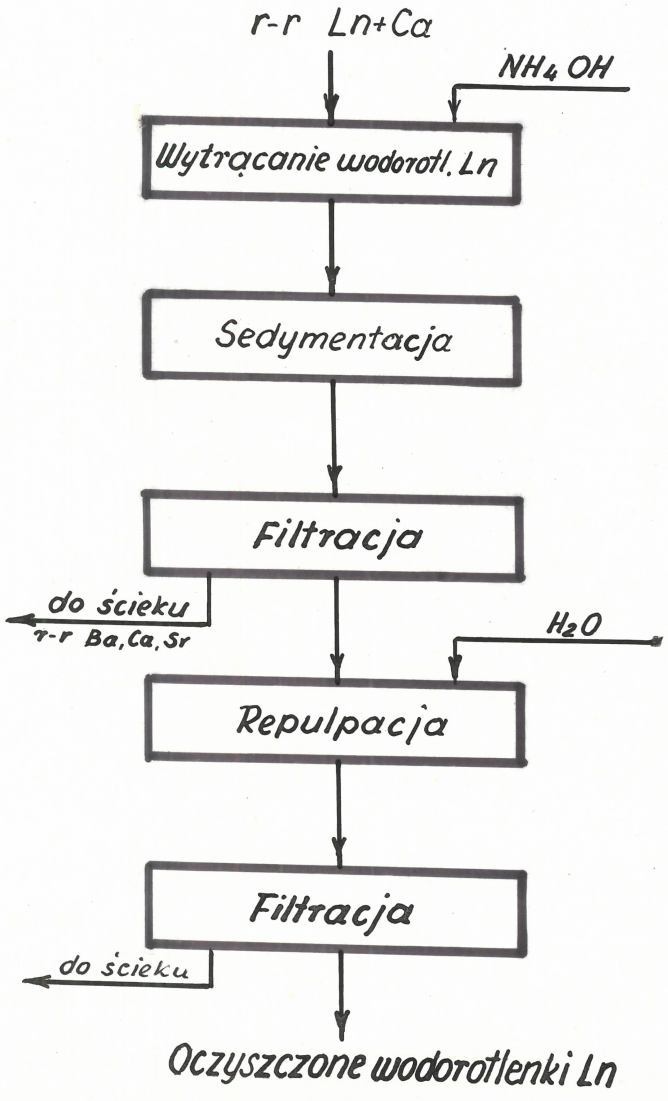
Tabela nr 4

Analizy produktów rozdziału ciężkich lantanowców

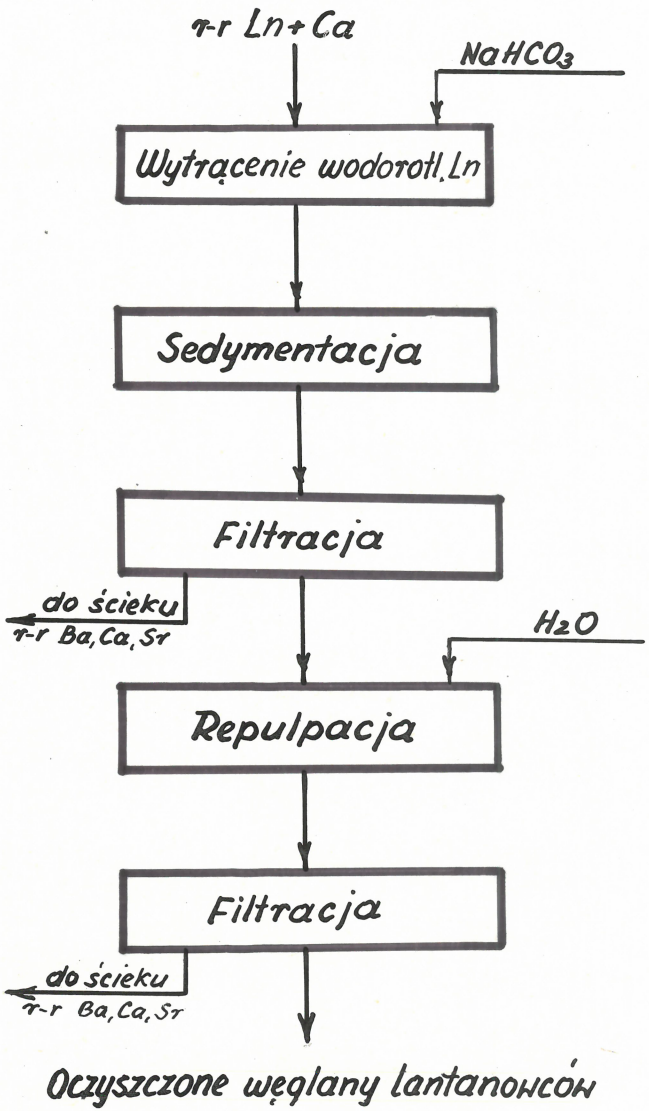
Lp.	Symbol próby	Zawartość pierwiastków w %					
		Sm	Fe	Mg	Al	Ca	Eu
1	$Sm_2O_3/8$	gł	$1 \cdot 10^{-3}$	10^{-3} – 10^{-2}	10^{-2}	10^{-2} – 10^{-1}	–
2	$Sm_2O_3/8$	gł	$1 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	–	10^{-3} – 10^{-2}	śl
3	$Sm_2O_3/9$	gł	$1 \cdot 10^{-3}$	10^{-4} – 10^{-3}	–	10^{-3}	śl
4	$Sm_2O_3/10$	gł	$1 \cdot 10^{-3}$	10^{-4} – 10^{-3}		10^{-3}	

Rys. 5. SCHEMAT USUWANIA WAPNIA Z ROZTWORU LANTANOWCÓW

a) na drodze wytrącania wodorotlenków Ln



na drodze wytrącania węglanów Ln



Dodatkowo przeprowadzono badania nad usuwaniem wapnia, baru i strontu z koncentratów lantanowców na wypadek, gdyby w procesie produkcyjnym otrzymywano wodorotlenki lantanowców zanieczyszczone pierwiastkami ziem alkalicznych.

Przebadano metody usuwania wapnia -

na drodze strącenia wodorotlenków,

na drodze strącania węglanów.

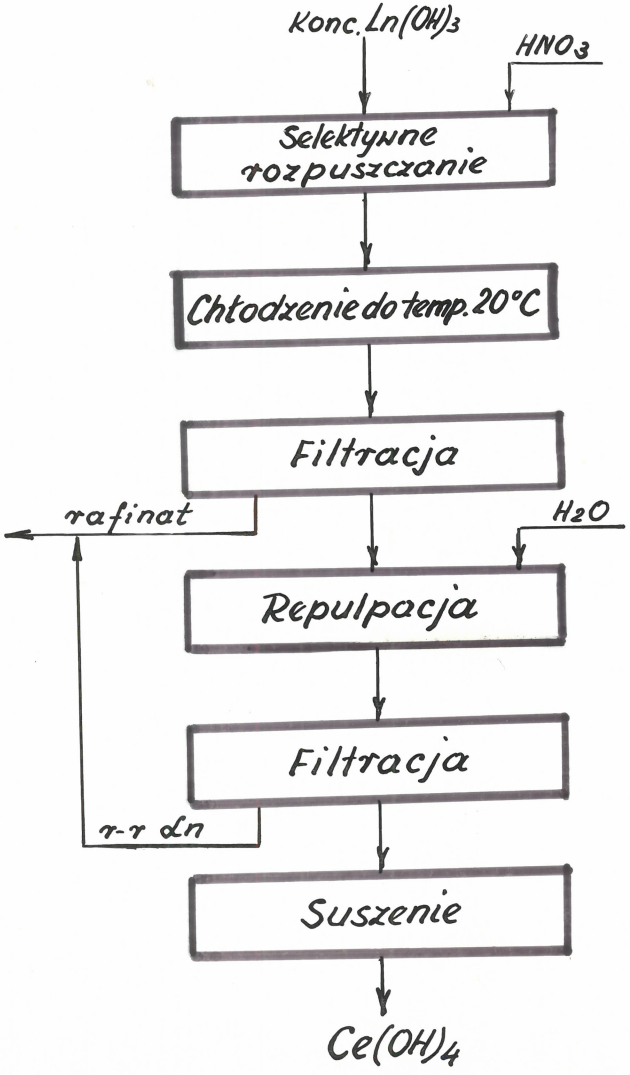
Schematy metod przedstawiono na rysunku 5.

Metodą wytrącania wodorotlenków przy zaledwie jednym wwytrąceniu i 2-krotnej repulpacji osadu otrzymano, wychodząc z 40% koncentratu lantanowcowego /w przeliczeniu na tlenki/, koncentrat lantanowwców o czystości 95%.

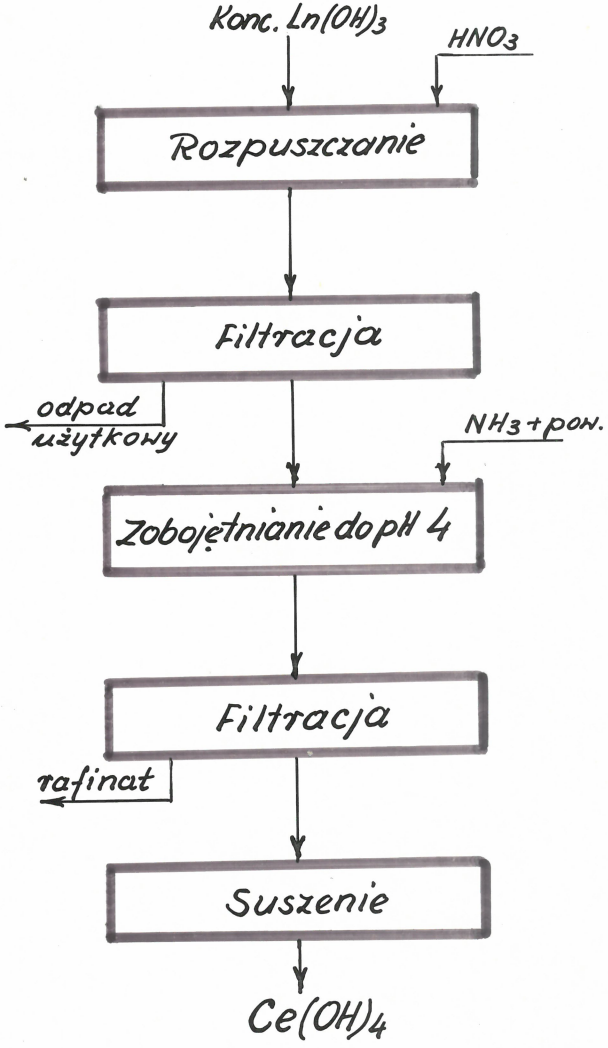
Podobne wyniki uzyskano na drodze wytrącania węglanów lantanowców.

Wyniki te uznano za bardzo obiecujące i potwierdzające słuszność postępowania.

SCHEMAT SELEKTYWNEGO ROZPUSZCZANIA KONCENTRATU $Ln(OH)_3$



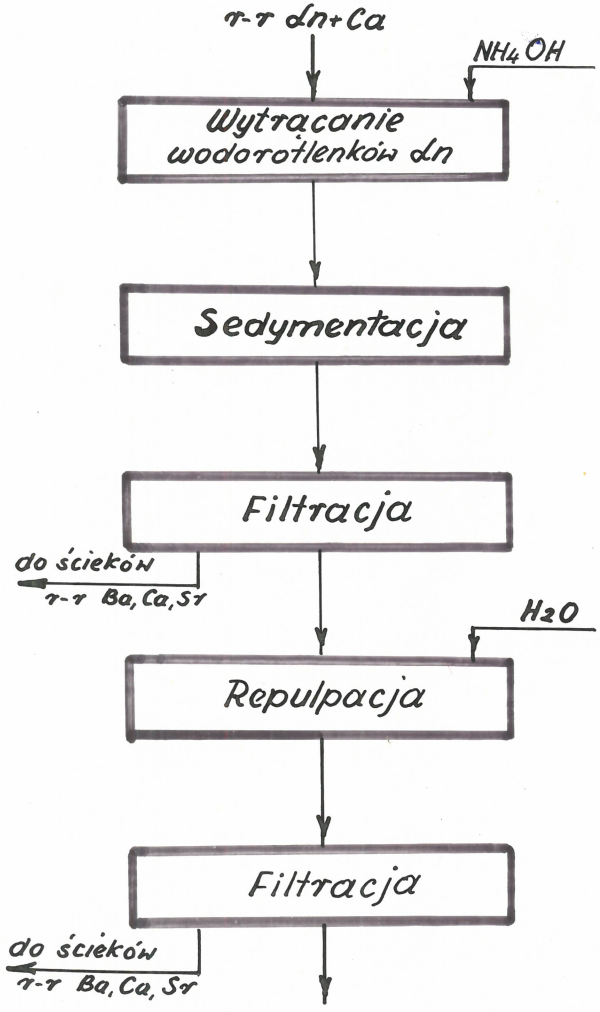
SCHEMAT SELEKTYWNEGO STRĄCANIA $Ce(OH)_4$



Rys. 2.

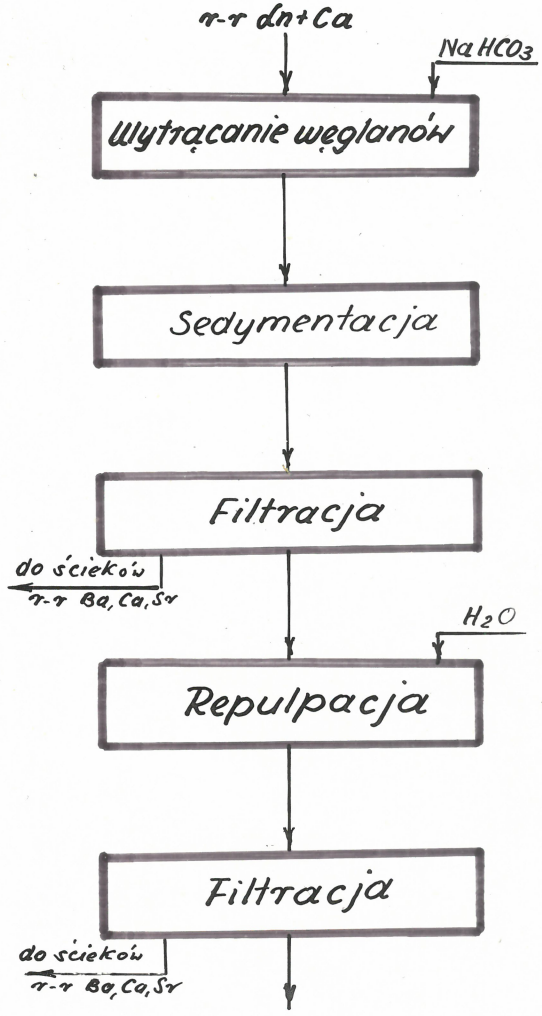
Rys. 5. SCHEMAT USUWANIA WAPNIA Z ROZTWORU LANTANOWCÓW

a) na drodze wytrącania wodorotlenków Ln



Oczyszczone wodorotlenki Ln

b) na drodze wytrącania węglanów Ln



Oczyszczone węglany Ln